

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-220456

(43) 公開日 平成4年(1992)8月11日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 67/04	LPD	8933-4J		
C 0 8 G 63/08	NLW	7211-4J		
C 0 8 J 5/00	CFD	8517-4F		
# (C 0 8 L 67/04 67:04)				

審査請求 未請求 請求項の数8(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-68716

(22) 出願日 平成3年(1991)3月8日

(31) 優先権主張番号 P 4 0 0 7 8 8 2 . 5

(32) 優先日 1990年3月13日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591050800

ベーリンガー インゲルハイム コマンデ
イトゲゼルシャフトBOEHRINGER INGELHEI
M KOMMANDITGESELLSC
HAFTドイツ連邦共和国 デー 6507 インゲル
ハイム アム ライン (番地なし)

(72) 発明者 ギュンター・エンテンマン

ドイツ連邦共和国 デー6507 インゲルハ
イムアム ライン、シュツツエンパート
16

(74) 代理人 弁理士 赤岡 迪夫

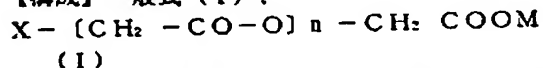
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 核形成剤としてのポリグリコール酸及びその誘導体の使用

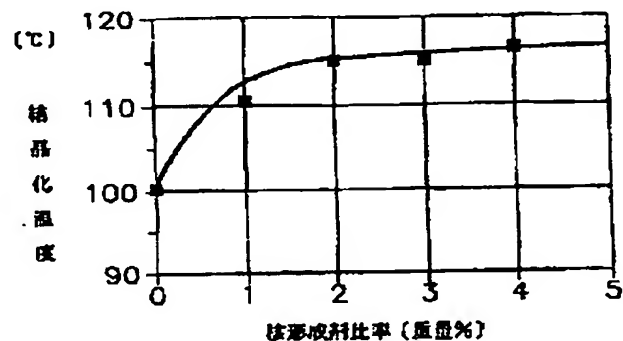
(57) 【要約】

【目的】 本発明は、ポリ-L-ラクチド等のポリエステル結晶化温度を上昇させることにより、射出成型サイクル時間を短縮させ且つ優れた力学的性質を有するポリマーを製造する方法の提供を目的とする。

【構成】 一般式 (I) 、



(式中、Xは水素、ハロゲン原子又はヒドロキシル基を表し、Mは金属陽イオン又は水素原子であり、nは20より大なる整数である) で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の、核形成剤としての使用。



【特許請求の範囲】



(式中、Xは水素、ハロゲン又はヒドロキシル基を表し、Mは金属陽イオン又は水素であり、nは20より大なる整数である)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の、核形成剤としての使用。

【請求項2】nが20と300との間の範囲にある整数であることを特徴とする、請求項1に記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項3】nが50と150との間の範囲にある整数であることを特徴とする、請求項1に記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項4】該ポリマー全体に対しXが部分的に塩素を表すことを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項5】共有結合している塩素の含有量が0乃至2重量%であることを特徴とする、請求項4に記載の使用。

【請求項6】共有結合している塩素の含有量が0乃至1重量%であることを特徴とする、請求項4に記載の使用。

【請求項7】共有結合している塩素の含有量が0乃至0.6重量%であることを特徴とする、請求項4に記載の使用。

【請求項8】該ポリマー全体に対しMが部分的にナトリウムを表すことを特徴とする、請求項1乃至7のいずれかに記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項9】ナトリウムの含有量が0乃至5重量%であることを特徴とする、請求項8に記載の使用。

【請求項10】ナトリウムの含有量が0乃至2重量%であることを特徴とする、請求項8に記載の使用。

【請求項11】ナトリウムの含有量が0乃至1重量%であることを特徴とする、請求項8に記載の使用。

【請求項12】イオン結合している塩素の含有量が0乃至5重量%であることを特徴とする、請求項1乃至11のいずれかに記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項13】イオン結合している塩素の含有量が0乃至1重量%であることを特徴とする、請求項12に記載の使用。

【請求項14】生分解性ポリマーの核形成のための、請求項1乃至13のいずれかに記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項15】生分解性ポリエステル核形成のための、請求項14に記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項1】一般式(I)、
(I)

【請求項16】L-ラクチド、D、L-ラクチド、メソ-ラクチド、グリコリド、炭酸トリメチレン、ジオキサン及び/又はカプロラクトンに基づく生分解性ポリエステルの核形成のための、請求項15に記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項17】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリオキシメチレン及びポリアミドの核形成のための、請求項1乃至13のいずれかに記載の一般式(I)で示されるポリグリコール酸及び/又はその誘導体の使用。

【請求項18】請求項1乃至13のいずれかに記載のポリグリコール酸及び/又はその誘導体を含有することを特徴とする、核形成剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリマー、特にポリラクチド類、の結晶化における核形成剤としてのポリグリコール酸類及びその誘導体の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリラクチド類は、ヒトや動物の体内で分解され得る(吸収され得る)プラスチックであるため、種々の利用可能性を有している。関心の第一は、これらのポリエステルを縫合材料として使用するのみならず、例えば添え木、ネジ及びピン等固形の成型品の形態として、金属製のそれらの対応品に置き換えるべく使用することにある。しかしながら、これらの成型品が、可能な限り全ての力学的安定性基準を金属製の対応品と同程度にまで満たすためには、そのポリラクチドの結晶化度に関して厳しい要求が課せられる。

【0003】埋込み物の製造において使用するプラスチック材料の結晶化度は、力学的性質のみならずヒト又は動物の体内における該成型品の分解特性にも影響する。更に、例えば結晶性のない又は僅かな補填材は、加熱(例えば熱気流中での滅菌の間)されるといわゆる後結晶化の過程で、該埋込み物が最早所期の用途には使用し得なくなる程度にまで辺縁領域が歪んでしまう危険がある。この種の製品では、後結晶化が、従って時間の関数としての性質変化が、保管中又は体内への埋込み後にさえも起こりうる。

【0004】従来、例えばポリ-L-ラクチド又は生分解性埋込み物を射出成型法により製造するに際しては、高度に結晶化した成型品を得るためには長い冷却時間が必要であった。しかし、射出成型金型中での成型品のこのような長い保持時間を伴う冷却工程は、使用ポリラクチド分子の分解を伴い、体内中での分解特性の変化のみならず得られる力学的安定性の減少をも招く結果となる。

【0005】しかし、いわゆる核形成剤を用いることにより、より短い冷却時間を採用した場合にすら、高度に結晶化した成型品を得ることが可能になった。

【0006】核形成に際しては、いわゆる異種の核を形成する目的で核形成剤がプラスチック熔融物に添加される。従って、このような物質を加えることにより、いわゆる熱的結晶核が形成される前に既に高密度の核が達成され、結晶化がより早期に開始し、しかも結晶化時間自身も短縮される。結晶の成長に最適の温度においてプラスチック熔融物中に非常に多くの結晶核が存在しているという事実には照せば、これに相応して結晶化の過程で熔融材料は急速に消費され、対応する核形成しない材料に較べてはるかに細かい組織を生ずる。

【0007】しかし、プラスチックの性質と核形成剤の化学的・物理的構造との相互関係や核形成自体について解明されていないため、これまで核形成剤の選択に関して一般的に通用する規則は何もない。従って大半の核形成剤は経験に基づいて見つけなければならない。最も重要な条件は、以下の通りである。

(イ) 核形成剤はポリマーに濡れ又は吸収されるものでなければならない。

(ロ) 核形成剤はポリマーに不溶性でなければならない。

(ハ) 核形成剤の融点はポリマーのそれより高くなければならない。

(ホ) 核形成剤は可能な限り細かい形態（1乃至10 μ m）でポリマー熔融物中に分散し得るものでなければならない。

(ヘ) 核形成剤は可能な限り低い表面エネルギーを有するものでなければならない。

【0008】核形成剤を使用したときは、核形成剤を使*



（式中、Xは水素、ハロゲン又はヒドロキシル基を表し、及びMは金属陽イオン又は水素を表す。）で示されるポリグリコール酸及びその誘導体が、例えばポリ-L-ラクチド等の結晶化における核形成剤として適当であることが見出された。「ハロゲン」なる語はフッ素、臭素、ヨウ素及び特に塩素を表す。Mはリチウム、カリウム及び特にナトリウムを表す。しかし、カルボン酸アルカリ土類塩の代わりにカルボン酸エステルもまたカルボン酸側の末端基として使用することができる。アルキルエステル類については実施例において述べられよう。

【0013】式（I）で示されるポリグリコール酸類は、水の脱離を伴うグリコール酸の縮合反応、グリコリドの開環重合又はハライドの脱離を伴うハロ酢酸塩類の

塩素イオン

0.33%

0.01%

0.03%

0.02%

(3)

(3)

*用しない試料より高い温度で結晶化が始まる。結晶化温度の高さ（これは走査型示差熱分析（DSC）試験によって容易に測定することができる。）は、従って、核形成剤の効果の尺度である。一般的にいて、核形成剤の添加の有無での結晶化温度の差が大きい程、その核形成剤の効果は大きい。大半の核形成剤は加工中に結晶度を高めるため、それらは大半の場合に、微細な球晶構造を作り出すことをも可能にする。

【0009】結果として、核形成剤を使用しない材料に比して硬度、弾性係数、引張強さ、破断伸び及び衝撃強さが改善される。

【0010】核形成剤を加えた成型用組成物の射出成型において得られるサイクルの短縮は特に重要である。結晶化が相対的に高い温度で開始し、そのため（冷却時に）早期に終結するため、いわゆる型開き温度が高められ、それにより冷却時間が短縮されて、サイクル時間の望ましい短縮をもたらす。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、相対的に高い温度でのポリ-L-ラクチドの結晶化を可能にし、それによりポリ-L-ラクチドの射出成型工程における型開き温度を上昇させることによって、サイクル時間を短縮する核形成剤を提供することである。本発明の更なる目的は生分解性の核形成剤を提供することである。本発明は更に、生体適合性に優れすなわち生体に何らの防御反応をも引き起こすことなく且つ無毒性の核形成剤を提供せんとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに一般式

(I)、

重合により公知の方法で得ることができる。例えば、クロル酢酸ナトリウムの重合により式（I）で示されるポリグリコール酸を製造する場合には、塩化ナトリウムの脱離を伴ってXが塩素且つMがナトリウムである式（I）で示される化合物が得られる。続く水洗による塩化ナトリウムの分離又は別個の反応操作において、個々の反応条件に応じて、ハロゲンは全部又は一部がヒドロキシル基に置き換えられ、金属陽イオンは全部又は一部が水素イオンに置き換えられる。洗浄操作の徹底度と持続に依存して、生成物は依然様々な濃度に塩素イオンを含有し得る。こうして、クロル酢酸ナトリウムのバッチについては以下のハロゲン含量を呈する式（I）で示される生成物が製造された。

共有結合性塩素

0.58%

0.62%

0.41%

0.64%

0. 10%

【0014】塩素イオン含有量は余り問題にはならない。それは0乃至5%であってよい。しかし好ましいのは、塩素イオンが1%未満の生成物である。共有結合性塩素もそれ自体は余り問題ではない。しかし、それはポリグリコール酸の分子量の尺度となるものであり、また充分高い融点を得るためには該分子量が一定の値より低下してはならないから、共有結合性塩素の含量は0乃至2%が適当である。このことは、個々の目的のために塩素含量がこれより高い生成物を使用することを除外するものではないが、生成物の塩素含有量は1%未満であることが好ましい。共有結合性塩素の含量は0乃至0.6%の間にあることが特に好ましい。

【0015】ナトリウムの含量は、洗浄除去されていない塩化ナトリウム及び式(I)に従ってポリマーに結合しているものからなる。それは余り問題にはならず、生成物の品質により5%又はそれより多くてもよい。しかし、ナトリウム含量が0乃至2%である生成物が好ましく、0乃至1%の含量であることが特に好ましい。

【0016】式(I)におけるnはそれ自身余り問題にはならない。しかし、本発明のポリグリコール酸の製造において使用する反応は、該反応の動力学に応じて、nが20乃至300の範囲にある生成物を与える。更に分子量の大きな生成物の製造には非常に長い反応時間又は手間のかかるグリコリドの開環重合を必要とする。しかし、かかる高分子量は本発明の方法には必要でない。nが20乃至300の範囲にある生成物がそれ故好ましく、50乃至150の範囲がさらに好ましい。

【0017】式(I)で示される本発明の生成物の性質を、Xが塩素及びMがナトリウムの場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明ではXは、融点を不利に低下させたり又は毒性を高めたりするものでない限り、他のハロゲン、水素、ヒドロキシル基又は他の基を表してもよい。同じことがMについても当てはまるが、これも既に説明した通り水素イオンでも他の金属陽イオンでよい。融点を低下させない限り、カルボキシル基側末端基はエステル化されていてもよい。このことから明らかなように、式(I)で示される生成物の製造方法は余り問題にならない。

【0018】

【作用】多くの機会(例えば外科用縫合材料としての使用)において実証されてきたように、グリコール酸のポリマーは生体適合性がよく且つ生体内で分解され得る。このことは、ポリマー又はコポリマーとの組成物としたとき結晶化し得るものである限り、L-ラクチド、D、L-ラクチド、メソ-ラクチド、グリコリド、炭酸トリメチレン、ジオキサン、カプロラクトン等に基づく生分解性ポリマーの核形成にとって、式(I)の化合物を特に適したものととするものである。同じことはこれらのポリマー及びコポリマーの混合物についても当てはまる。

0. 20%

しかし、このことは本発明を何ら限定するものではない。式(I)の化合物はまた、加工温度が式(I)の化合物の軟化点(Xが塩素、Mがナトリウムのとき約200乃至230℃)より低い限り、非生分解性プラスチックの核形成剤としても有利に使用することができる。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリオキシメチレン及びポリアミドについては実施例で述べられよう。

10 【0019】本発明の核形成剤は、問題とするポリマー(本例ではポリ-L-ラクチド)に対し、0.2乃至5重量%、好ましくは0.4乃至3重量%、及びとりわけ0.5乃至2重量%の範囲に添加することができる。しかしまた、核形成しようとするポリマーによっては、これらの比率から離れて本発明の核形成剤の添加量を増やし又は減らすことも必要である。

【0020】

【実施例】DSC試験用の試料を調製するため、次の操作を行った。

20 (1) 重量にして異なった比率の核形成剤と原材料との混合物(いずれの場合も50g)の調製。

(2) 市販の標準の溶融物押出機による該混合物の押出。

【示差熱分析による検討】

DSC検討のために、試料の各材質につき3種の実験を行った。押出し片の最後の1/3を分析材料として用いた。測定は以下の手順に沿って行った。

— 試料約10mgの秤量

— 以下の温度経過による運転

30 1) 室温から昇温速度40K/分にて190℃まで加熱

2) 溶融物を均一にするための等温度制御

3) 試料を冷却速度10K/分にて室温まで冷却

【0021】図1は、結晶化温度の上昇を、使用した核形成剤の比率の関数としてグラフに示したものである。図2は、使用した核形成剤の各比率に対する結晶化熱の依存性をグラフに示したものである。これらの結果は、個々の試験条件下で本発明の核形成剤の使用により、該核形成剤の比率の増加につれて、100℃から116℃という結晶化温度の最大上昇及び5J/gから41J/gという結晶化熱の増加が認められることを実証している。核形成剤の比率が1.5重量%を超えると、結晶化温度の上昇や結晶加熱の増加は殆どみられない。

【0022】〔射出成型試験〕射出成型試験のために、1.5重量%の核形成剤を含有する、原材料と核形成剤との混合物を調製した。射出成型機壁温度は116℃に調整した。射出成型試験は、ピストン自身が可塑化スクリュ-に導かれるようになっているピストン射出機を備えた、微量精密射出成型機によって行った。

50 【0023】試験材料の水分含量が溶融中における分子

量低下に最大の影響を与えるものであるという点を考慮し、射出成型工程においては事前乾燥材料を使用することが必要である。乾燥には、射出成型機に備えられたホッパーに接続した吸収乾燥機を用いた。空気循環法により、吸収乾燥機からの乾燥温風をホッパー内容物に下から吹き込んだ。使用する原料であるポリ-L-ラクチドを140℃にて4時間乾燥し、次いで

1. 5重量%の核形成剤と混合した。続く加圧工程において、切断ミルを用いれば顆粒状となし得るシートを製造した。

【0024】分子量の断裂を避けるために、製造は可能な限り低い温度で且つ短いサイクル時間で行った。以下の手順を採用した。

(1) 材料を低圧で170℃にて1分間加熱。

(2) 該予熱材料を最高圧力で10秒間圧縮。

(3) 圧搾空気によりシートを急速冷却。得られた材料を切断ミルにより再顆粒化することにより、顆粒状の材料を製造した。これは容易な工程であり、射出成型の直前に更にこれを140℃にて4時間の乾燥に付した。

【0025】〔成型品の分析〕本発明の核形成剤の使用によりもたらされる成型品の性質の変化を示すために、射出成型工程により製造された成型品につき以下の試験を行った。

1. 熱分析実験

結晶化度の測定を目的とする熱分析試験のために、DSC分析を再度用いた。試料である約7mgの組成物を昇温速度20K/分にて室温から200℃まで加熱した。

【0026】図3は核形成剤を使用せずに射出成型した試料のDSC分析を示すグラフである(成型機温度107℃、冷却時間60秒)。射出成型工程の間における不完全な結晶化が発熱ピークとなって現れている。この後結晶化(約103℃)の間に放出される熱量(Ha)は約30J/gである。融点は約179℃であり、結晶領域の融解に必要な融解熱(Hm)は約51J/gである。次の方程式を結晶化度の算出に使用することができる。

$$X = (H_m - H_a) / H_c$$

(式中、Haは後結晶化熱を表し、Hmは試料の融解熱を示し、及びHcは100%結晶ポリ-L-ラクチドの試料の融解熱を示す。)

【0027】図4は核形成剤を使用し又は使用しない場合について、結晶化度を試料の冷却時間の関数としてグラフで示したものである。図4は、冷却時間の全範囲にわたって、核形成剤を使用した試料の結晶化度が核形成剤を使用しない試料のそれより大きいことを示している。更に実験データ(図4)は、核形成剤使用材料と核形成剤不使用材料との結晶化度の差が冷却時間の短縮につれて増大することを示している。

【0028】本発明の核形成剤を使用しない場合には、成型品の製造の間成型機の温度を変化させても(115

℃、95℃)、107℃の基本設定に比較して結晶化度は何ら増大しない。核形成剤を使用しないものについての試験では、冷却時間を120秒から60秒へと短縮すると、結晶化度は50.4%から22.6%へと急激に低下する。

【0029】これに対して、冷却時間の短縮に伴う結晶化度の低下は、核形成剤使用試料については実質的に小さいものである。従って、本発明の核形成剤を使用し、冷却時間を60秒とすることにより、核形成剤を何ら加えない対応する試料(結晶化度は僅か22.6%)に比較して45.5%もの結晶化度を達成することができる。

【0030】〔形態学的試験〕部分的に結晶化したプラスチックの構造はまた、核形成剤の使用により大きな影響を受ける。以下の試験は、構造に対する本発明の核形成剤の影響をより詳しく分析するために行った。

1. 偏光顕微鏡分析

偏光顕微鏡分析には、対象とするポリ-L-ラクチド試料の10μm厚の薄片を分析した。偏光顕微鏡分析は、同じ60秒の冷却時間により製造した二つの試料について次の結果を与えた。

(イ) 核形成剤を使用せずに製造した試料では、アモルファス状の広い領域に少数の小さい球晶が認められたのみであった。

(ロ) これと対照的に、核形成剤を使用して製造した試料では、かなり多数の微細な球晶構造が認められた。個々の球晶は相互に非常に密に詰め込まれているためアモルファス領域は認められず、核形成剤を使用しない試料に比較して高い結晶化度を与える結果となっている。

【0031】2. 小角光散乱

部分的に結晶化した試料の平均球晶半径は小角光散乱により測定することができる。偏光顕微鏡分析用に調製した薄片を試料として使用した。小角光散乱は、本発明の核形成剤で処理した試料の方が球晶の直径が実質的に小さいことを実証した。核形成剤を使用し又は使用しない試料の何れについても、冷却時間の短縮につれて球晶直径が減少することが検出できる。しかしこの減少は核形成剤を使用しない試料において有意に大きい。図5は平均球晶直径を冷却時間の関数としてグラフに示したものである。

【0032】〔力学的試験〕本発明の核形成剤の添加の結果生じた上記の材料変化が、該材料から製造した成型品の物理的性質に対して与える影響を、以下の力学的試験により検討した。

3点曲げ試験

3点曲げ試験はDIN53452又はDIN53457〔Deutsche Industrie Norm: プラスチック試験: 引張、圧縮及び曲げ試験における弾性係数の測定〕に従って行った。試験データを温度23℃、試験速度5mm/分にて得た。次の大きさの試験片

を使用した。

長さ： 25mm

長さ/高さ比： 12.5

支持幅： 20mm

弾性係数及び曲げ強さは3点曲げ試験を用いて測定した。これにより、核形成剤を使用していない材料に較べ、核形成剤を使用したポリーレーラクチドの力学的性質が有意に改善されていることが示された。

【0033】図6は弾性係数を冷却時間の関数としてグラフに表したものである。図7は曲げ強さを冷却時間の関数としてグラフに表したものである。図6及び図7において認められる増大は、本発明の核形成剤の使用によって生じた結晶化度と形態との変化（前の試験にて実証）に因るものと考えることができる。

【0034】これらの結果を総合的に評価すると、冷却時間が短い場合に結晶化度における最も大きな差を見出し得ることがわかる。図8（これは核形成剤を使用していない成型品と比較した場合の、核形成剤を使用した成型品の測定諸量の差（%）を冷却時間の関数として示したものである。）より明らかなように、冷却時間が例えば60秒のとき殆ど120%の結晶化度の増大が起こっている。結晶化度の増大は個々の球晶の間のアモルファス領域の減少を伴っている。アモルファス領域は、応力を受けたとき力を十分伝達できない欠損点として働くから、アモルファスな領域の減少は剛性の増大となって現れる。

【0035】結晶化度を基礎にすれば、部分的に結晶化しているプラスチックの弾性係数を数学的に決定することができる〔Deutsche Industrie Norm: プラスチック試験；引張、圧縮及び曲げ試験における弾性係数の測定〕が、一般的には、結晶化度の増大とともに弾性係数は増大するといえることができる。試験した成型品においては、冷却時間60秒にて40%の弾性係数増大が認められた。

【0036】本発明の核形成剤の使用の結果得られる結晶化度%値の相対的増大とその結果みられる球晶直径の相対的減少とは、試験した冷却時間の全範囲にわたって実質的に一定した弾性係数の増大をもたらしている。冷

却時間60秒以下での試験は、核形成剤使用試料についてのみ行なうことができた。明らかなことは、結晶化度は冷却時間が50秒未満では急激に低下するが冷却時間30秒でも依然として33%（図4参照）もあることである。平均球晶直径は60秒以下では実質的に一定である。これは実際、弾性係数と曲げ強さとの減少をもたらすが、30秒においてもこれらの大きさは、核形成剤を使用しない冷却時間60秒の試料より得られる値に較べて、なおも有意に高い。本発明の核形成剤の使用により、50秒という比較的短い冷却時間を以て、良好な力学的性質と46%の結晶化度とを有する成型品が製造された。

【0037】

【発明の効果】以上の通り、本発明の核形成剤を添加することにより、短い冷却時間を以て、良好な力学的性質と高い結晶化度とを有する成型品を製造することができるということが出来る。すなわち、核形成剤としてポリグリコール酸を使用することによって、冷却時間を短縮しそれによりサイクル時間を短縮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】核形成剤の各使用比率に対する結晶化温度を示すグラフである。

【図2】核形成剤の各使用比率に対する結晶化熱を示すグラフである。

【図3】核形成剤を使用せずに射出成型した試料のDSC分析を示すグラフである。

【図4】核形成剤を使用し又は使用しない場合において、試料の各冷却時間に対する結晶化度を示すグラフである。

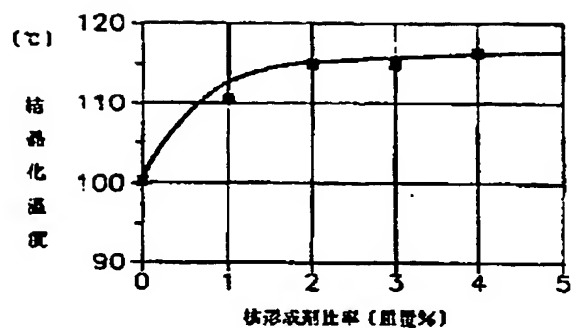
【図5】各冷却時間に対する平均球晶直径を示すグラフである。

【図6】各冷却時間に対する弾性係数を示すグラフである。

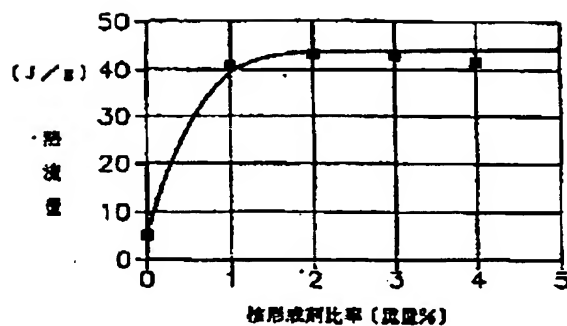
【図7】各冷却時間に対する曲げ強さを示すグラフである。

【図8】核形成剤を使用していない成型品と比較した場合の、核形成剤を使用した成型品の測定諸量の差（%）を、各冷却時間について示すグラフである。

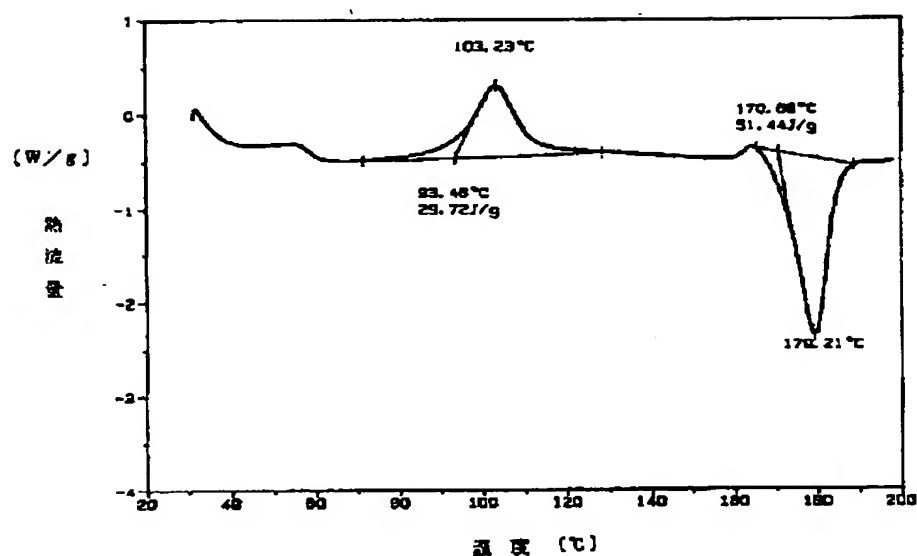
【図1】



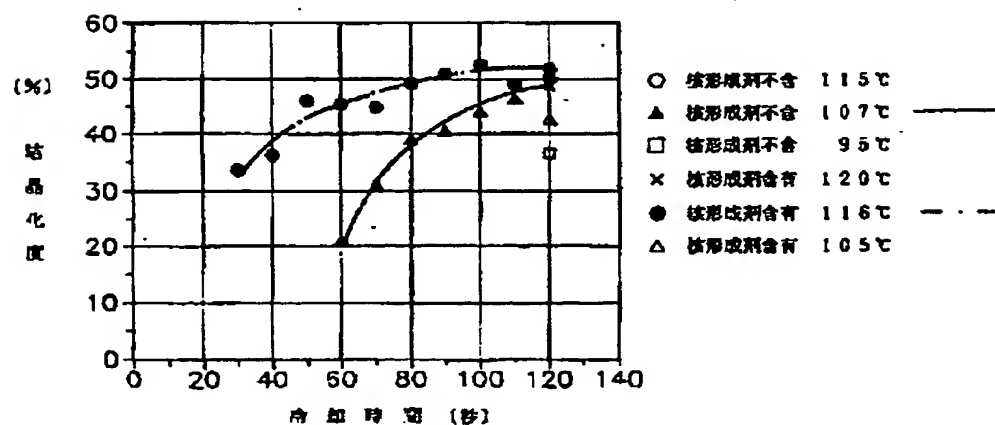
【図2】



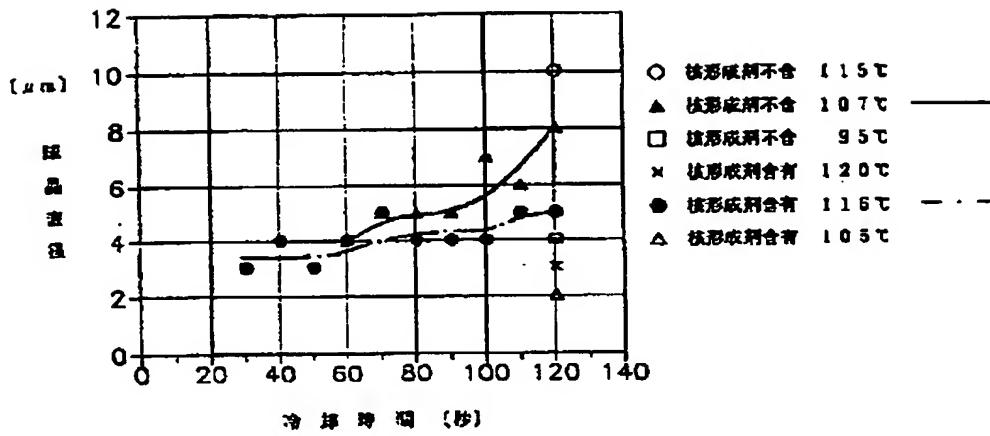
【図3】



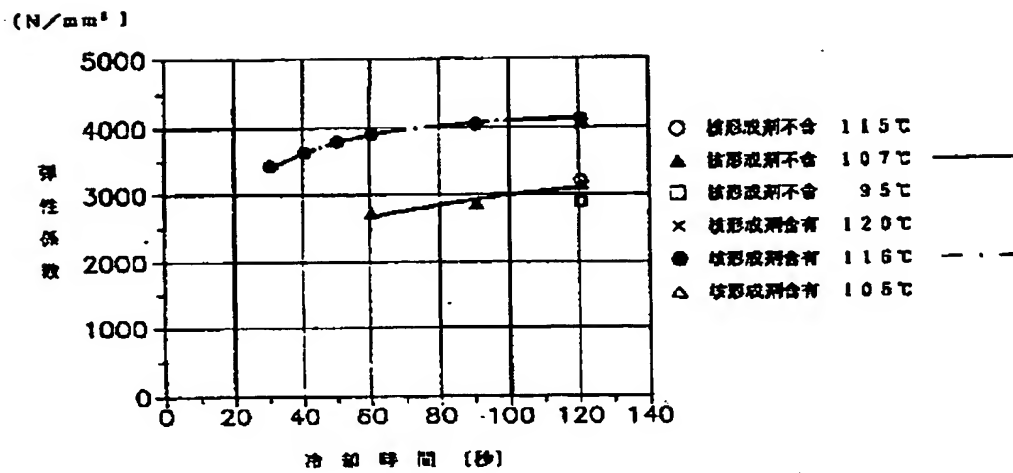
【図4】



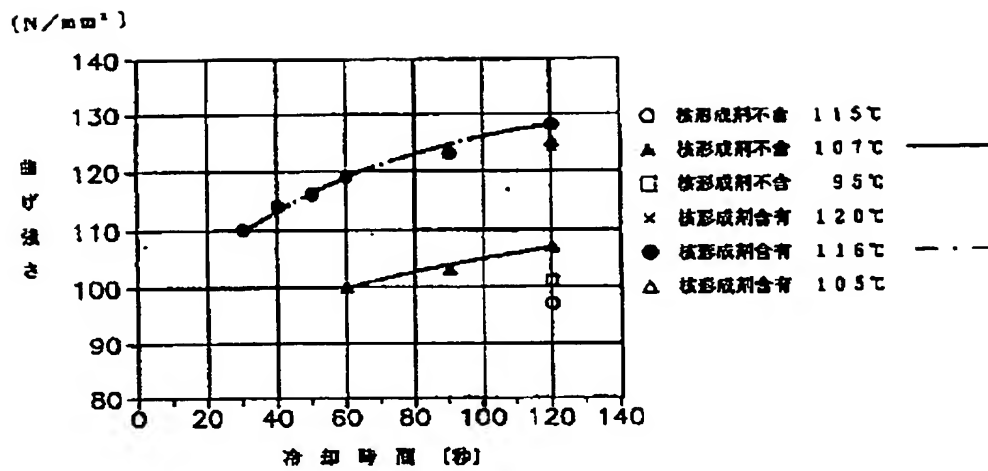
【図5】



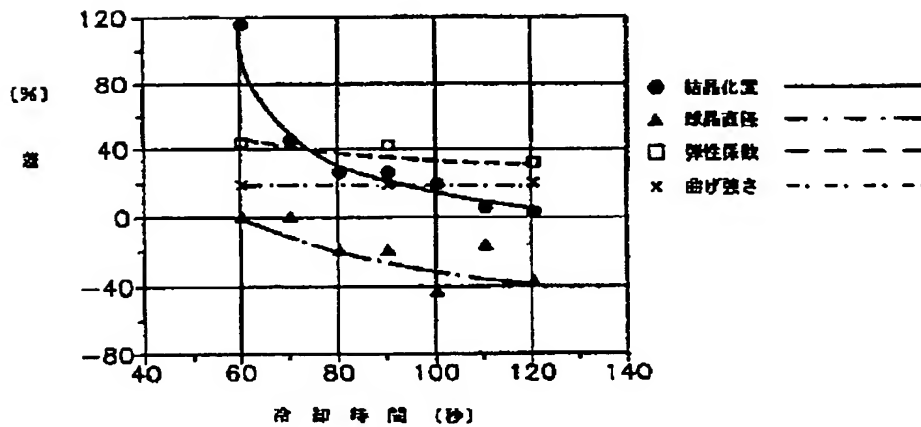
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 08 L 67:04)

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 ラファエル・ビールツアー
 ドイツ連邦共和国 デー5030 ヒュルト、
 キーピッツベーク 7

(72) 発明者 ハインツ・オツファージェルト
 ドイツ連邦共和国 デー5100 アーヘン、
 ヒルシュグラープ 9-11